

计算正常沸点下液体汽化热的方法

张克武

提 要

在分析了文献上计算汽化热的主要公式的基础上,解Clapeyron方程,并将上限延伸到临界点的温度和压力,再引进参数 K_1 , K_2 值,提出了计算液体汽化热的新公式,即

$$r_b = K_2 \{ [T_b T_c / (T_c - T_b)] + K_1 \} \log P_c$$

式中
$$K_1 = f(T_b) = 8.74RT_b^{0.15} \ln \left(\frac{T_b + 200}{300} \right)$$

参数 K_2 则考虑不同分子结构提出不同的数值,以有助于计算的准确性。

本文用此新公式验算了31类共157种纯物质的液体汽化热,与实测值相比,平均误差为1.65%。

一、前 言

液体纯物质汽化热的计算,自1834年Clapeyron提出关于相变热的著名方程式后,在文献中相继提出过很多计算公式。这些公式尽管在形式上不同,但绝大多数来自经验方法,其计算值与实测值之间有一定的误差,对某些物质的误差还很大。

例如五十年代Arnold等人提出的公式^[1]

$$r_b = 0.95R \frac{T_c T_{br}^2}{1 - T_{br}} \cdot \frac{T_c - 43}{T_b - 43} \ln \frac{1}{p_r} \quad (1)$$

对醇、胺、酯、醛、低级脂肪烃、某些无机物和气体元素等的适用性很差,尤其是对正常沸点在 -100°C 或更低时,大多数的误差都大,不宜采用。

Klein所提出的公式^[2]较Arnold式为繁

$$r_b = R \frac{T_{br} T_c}{T_{br} - 1} \left(1 - \frac{1}{p_c T_{br}^3} \right)^{1/2} \ln p_c \quad (2)$$

其平均误差据Klein自称为4.5%,但对醇、胺、氯化物等的适用性差,而且负误差出现的频率特大。因此,1963年Fishtine等^[3]在公式前增加 K_F 。 K_F 因正常沸点不同而异; $T_b < 200\text{K}$ 时, $K_F = 1.02$; $200\text{K} > T_b < 300\text{K}$ 时, $K_F = 1.04$; $T_b > 300\text{K}$ 时, $K_F = 1.045$ 。这就对大多数有机物的适用性有所改善,但对有机酸、酐、醛及直链烯烃的适用性反而更差,对无机物的平均误差也达5%。

Reid书中推荐的Chen公式^[4]为

$$r_b = T_c T_{br} \frac{7.90T_{br} - 7.82 + 7.11 \log p_c}{1.07 - T_{br}} \quad (3)$$

Сладков^[5]用此式计算58种无机物的汽化热,其平均误差为4.0%。此式对有机酸、酚、醇、胺和某些无机纯物质(如氮等)的误差甚大,对烷烃的适用性则较好。

Riedel的公式也是常被推荐者之一^[6]

1979年10月27日收到,1981年9月7日收到修改稿。

$$r_b = 2.17 \frac{T_c T_{br} (\ln p_c - 1)}{0.930 - T_{br}} \quad (4)$$

此式在计算氮的汽化热时, 因 $\ln p_c < 1$ 而出现负值。对醇、腈、醛、有机酸等的适用性不好。但在文献中确是最简便而平均误差较低的一个公式。

1973年 Vetere^[7] 提出一个和 Chen 式相似的公式

$$r_b = RT_c T_{br} \frac{0.4343 \ln p_c - 0.68859 + 0.89584 T_{br}}{0.37691 - 0.37306 T_{br} + 0.14878 / p_c T_{br}^2} \quad (5)$$

此式较 Chen 式复杂。在计算一元醇和某些无机物(氧化物等)较 Chen 的误差略小, 而在计算腈、烷烃及醚等, 则误差较大, 但其总平均误差与 Chen 式相近。它是目前文献中误差最小的两个公式之一。

二、本文推导的新公式及验算

作者从 Clapeyron 方程出发作如下的推导

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(V_g + V_l)} = \frac{r}{T\Delta V} \quad (6)$$

上式中当温度为 T_b , $P \approx 1$ atm; 由于 $V_g \gg V_l$, 故 $\Delta V \approx V_g$; 还假定 $r \approx r_b$, 并应用气体定律 $PV = RT$, 则

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r_b}{TV_g} = \frac{Pr_b}{RT^2}$$

解之

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{r_b}{RT^2}$$

$$\int_{p_b}^{p_2} d \ln p = \int_{T_b}^{T_2} \frac{r_b}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{p_2}{p_b} = \frac{r_b}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_b)}{T_2 T_b}$$

或

$$r_b = 4.57 \left(\frac{T_2 T_b}{T_2 - T_b} \right) \log \frac{p_2}{p_b}$$

如将积分上限延伸到临界点的 T_c 与 P_c , 而 $P_b = 1$, 则得

$$r_b = 4.57 \left(\frac{T_c T_b}{T_c - T_b} \right) \log P_c \quad (7)$$

考虑到理想气体定律与实际情况有一定差距, 式 (7) 中的常数 4.57 应改为 4.48 (参见文献[5]的 22-27 页中之图 3-1 至 3-3), 即

$$r_b = 4.48 \left(\frac{T_c T_b}{T_c - T_b} \right) \log P_c \quad (8)$$

当作者应用式 (7) 进行验算时, 发现纯物质沸点 $T_b < 100$ K 时, 则计算值显然大于实测值, 而 $T_b > 100$ K 时则相反, 尤以氢、氮等低沸点物质的偏差严重。故式 (8) 应引入参数 K_1 , 即

$$r_b = 4.48 \left(\frac{T_c T_b}{T_c - T_b} + K_1 \right) \log P_c \quad (9)$$

而 $K_1 = f(T_b)$, 在 T_b 由 100 K 再变小时由 “+” 变 “-”。

表1 汽化热 r_v , kcal/g-mol的实测值与作者式及其他常用式的计算值的比较

序号	名称	T_b, K	T_c, K	P_c atm	实测值 ^(a) (r_b)	作者式		Riedel式		Chen式		Vetere式	
						计算值	$\Delta, \%$	计算值	$\Delta, \%$	计算式	$\Delta, \%$	计算式	$\Delta, \%$
1	甲烷	111.7	190.6	45.4	1.955	1.956	+0.1	1.980	+1.3	1.99	+1.8	1.98	+1.3
2	乙烷	184.5	305.4	48.2	3.515	3.484	-0.9	3.533	+0.5	3.53	+0.5	3.52	+0.1
3	正丁烷	272.7	425.2	37.5	5.352	5.343	-0.2	5.38	+0.5	5.37	+0.4	5.37	+0.4
4	正戊烷	309.3	469.5	33.3	6.16	6.16	0	6.21	+0.7	6.17	+0.2	6.19	+0.5
5	正辛烷	398.8	568.8	24.5	8.23	8.26	+0.4	8.31	+1.0	8.26	+0.4	8.28	+0.6
6	乙烷	169.4	282.4	49.7	3.237	3.19	-1.5	3.23	-0.2	3.24	+0.1	3.22	-0.5
7	丙烯	225.4	365.0	45.6	4.40	4.36	-0.9	4.42	+0.5	4.42	+0.5	4.34	-1.4
8	丁烯-1	266.9	419.6	39.7	5.24	5.24	0	5.28	+0.8	5.28	+0.8	5.27	+0.6
9	甲醚	249.6	400.0	53.0	5.14	5.11	-0.6	5.26	+2.3	5.18	+0.8	5.23	+1.8
10	丁醚	415.6	580	25	8.90	9.12	+2.5	9.38	+5.4	9.15	+2.8	9.20	+3.4
11	丙酮	329.4	508.1	46.4	6.96	6.98	+0.3	7.20	+3.4	7.15	+2.7	7.15	+2.7
12	甲乙醇	352.8	536.8	41.0	7.46	7.44	-0.3	7.66	+2.7	7.59	+1.7	7.61	+2.0
13	环己酮	438.8	629	38.0	9.50	9.50	0	9.89	+4.1	9.72	+2.3	9.76	+2.7
14	丁酸	436.7	628.2	52.0	10.04	10.96	+9.2	11.92	+18.8	11.50	+14.6	11.60	+15.6
15	苯甲酸	522.2	752.2	44.1	12.10	12.51	+3.4	13.40	+10.8	12.98	+7.8	13.10	+8.3
16	乙醇	354.8	548.0	47.7	7.50	7.56	+0.8	7.81	+4.1	7.75	+3.4	7.75	+3.4
17	丙醇	370.5	564.4	41.3	7.71	7.78	+0.9	7.79	+1.0	7.80	+1.2	7.83	+1.7
18	丁醇	391.0	582.2	37.4	8.22	8.36	+1.8	8.62	+4.9	8.52	+3.6	8.55	+4.0
19	联苯	528.4	789.0	38.0	10.90	11.48	+5.3	11.62	+6.6	11.50	+5.5	11.53	+5.8
20	邻二甲苯	417.6	630.2	36.8	8.80	8.81	+0.1	8.81	+0.1	8.75	-0.6	8.78	-0.2
21	异丙苯	425.6	631.0	31.7	8.97	8.91	+0.7	8.88	-1.0	8.80	-1.9	8.84	-1.4
22	甲醇	337.6	513.2	78.5	8.43	8.78	+4.2	9.06	+7.4	8.90	+5.5	8.87	+5.3

续表

序号	名 称	T_b, K	T_c, K	P_c atm	实测值 ω (%)	作者式		Riedel式		Chen式		Vetero式	
						计算值 ω	$\Delta, \%$	计算值	$\Delta, \%$	计算值	$\Delta, \%$	计算值	$\Delta, \%$
23	乙醇	351.5	516.3	63.0	9.26	9.26	0	9.57	+3.4	9.36	+1.1	9.38	+1.3
24	丙醇	370.4	536.7	51.0	9.98	9.57	-4.1	9.61	-3.7	9.53	-4.5	9.60	-3.8
25	丁醇-2	372.7	536.0	41.4	9.75	9.26	-5.0	9.39	-3.7	9.12	-6.4	9.19	-5.7
26	庚烷	379.7	594	47	8.18	8.10	-1.0	8.07	-1.4	8.03	-1.9	8.02	-2.0
27	乙炔	189.2	308.3	60.6	4.05	3.99	-1.5	4.03	-0.5	4.02	-0.7	3.99	-1.5
28	丙炔	250.0	402.4	55.5	5.29	5.28	-0.2	5.30	+0.2	5.28	-0.2	5.25	-0.8
29	丁炔-2	300.2	488.6	50.2	6.37	6.10	-4.2	6.16	-3.3	6.01	-5.8	5.984	-6.1
30	正丙胺	321.8	497.0	46.8	7.10	7.00	-1.4	7.04	-0.9	6.93	-1.6	6.98	-1.7
31	乙醇胺	433.5	614	44	12.00	12.00	0	12.77	+6.4	12.72	+6.0	12.48	+4.0
32	甲酸甲酯	304.9	487.2	59.2	6.74	6.64	-1.5	6.70	-0.6	6.48	-3.9	6.65	-1.3
33	乙酸乙酯	350.3	523.2	37.8	7.70	7.63	-0.3	7.67	-0.4	7.59	-1.5	7.62	-1.0
34	丙酸正丙酯	395.7	578	31.1	8.69	8.59	-1.1	8.53	-1.9	8.44	-2.9	8.46	-2.6
35	甲酸乙酯	319.6	475	57	7.68	7.86	+2.3	8.21	+6.9	8.03	+4.6	8.05	+4.9
36	二甲硫醚	310.5	503.0	54.6	6.44	6.49	+0.8	6.47	+0.5	6.46	+0.3	6.42	-0.3
37	二乙硫醚	365.3	557	39.1	7.59	7.75	+2.1	7.71	+1.6	7.65	+0.9	7.67	+1.1
38	甲硫醇	279.1	470.0	71.4	5.87	5.78	-1.5	5.89	+0.3	5.90	+0.5	5.84	-0.5
39	乙硫醇	308.2	499	54.2	6.40	6.42	+0.3	6.41	+0.2	6.40	0	6.36	-0.6
40	噻吩	357.3	579.4	56.2	7.52	7.50	-0.3	7.48	-0.6	7.48	-0.6	7.44	-1.1
41	二硫化碳	319.4	552	78.0	6.39	6.617	+3.6	6.621	+3.6	6.63	+3.7	6.55	+2.5
42	苯	353.2	562.0	48.3	7.35	7.35	0	7.28	-1.0	7.24	-1.5	7.25	-1.4
43	苯乙烯	418.3	627.6	39.5	8.80	8.69	-1.3	8.56	-2.7	8.51	-3.3	8.45	-4.0
44	酚	454.9	694.3	60.5	10.90	10.80	-0.9	11.16	+2.4	11.01	+1.0	10.99	+0.8

续表

序 号	名 称	T_b, K	T_c, K	P_s atm	实测值 ^(a) (%)	作 者 式		Riedel 式		Chen 式		Vetere 式	
						计算值	$\Delta, \%$	计算值	$\Delta, \%$	计算值	$\Delta, \%$	计算值	$\Delta, \%$
45	对甲酚	475.0	704.6	50.8	11.34	11.40	+0.5	11.88	+4.8	11.63	+2.4	11.62	+2.3
46	邻甲酚	464.2	697.6	49.4	10.80	10.79	-0.1	11.04	+2.2	10.88	+0.7	10.86	+0.6
47	呋喃	304.5	490.2	54.3	6.47	6.42	-0.8	6.40	-1.1	6.39	-1.2	6.36	-1.7
48	环氧乙烷	283.5	469.4	71.0	6.12	6.10	-0.3	6.16	+0.7	6.16	+0.7	6.10	-0.3
49	环氧丙烷	307.5	482.2	48.6	6.45	6.57	+1.8	6.53	+2.0	6.55	+1.5	6.54	+1.4
50	苯	491.1	748.4	40.0	10.34	10.52	+1.7	10.43	+1.4	10.38	+0.4	10.42	+0.8
51	四氯化碳	350.1	556.2	45.0	7.17	7.18	+0.1	7.09	-1.1	7.08	-1.2	7.07	-1.4
52	氯乙烷	259.8	429.7	55.3	4.93	5.26	+6.8	5.22	+5.9	5.22	+5.9	5.19	+5.3
53	三氯乙烷	360.4	571.2	48.3	7.50	7.56	+0.8	7.53	+0.4	7.50	0	7.49	-0.2
54	乙醛	293.6	461.0	55	6.15	6.46	+5.0	6.56	+6.7	6.52	+6.0	6.48	+5.4
55	氟里昂-113	320.7	487.2	33.7	6.57	6.58	+0.2	6.45	-1.8	6.42	-2.4	6.43	-2.2
56	氟里昂-22	232.1	369.2	49.1	4.83	4.85	+0.4	4.86	+0.6	4.84	+0.2	4.85	+0.4
57	一氧化碳	81.7	132.9	34.5	1.444	1.44	-0.3	1.42	-1.7	1.41	-2.4	1.41	-2.4
58	氮	239.8	405.4	111.7	5.58	5.53	-0.9	5.71	+2.3	5.70	+2.2	5.73	+2.7
59	碘	457.5	819.0	117.5	10.60	9.94	-0.6	10.06	+0.6	10.12	+1.2	9.91	-2.9
60	氟	4.21	5.19	2.24	0.0220	0.0213	-3.2	负值	-	0.0175	-20.5	0.0179	-18.7
平 均 误 差 %						1.50		2.68		2.65		2.64	

(附注) ①表中序号1—18, 取 $K_2=4.358$; 19—21, 取 $K_3=4.435$; 22—25, 取 $K_3=4.581$; 26—60, 取 $K_3=4.48$;

②表中误差 $\Delta, \%$ = $\frac{\text{计算值} - \text{实测值}}{\text{实测值}} \times 100\%$ 。

$$K_1 = f(T_b) = 8.74RT_b^{0.15} \ln\left(\frac{T_b + 200}{300}\right)$$

这样, r_b 的计算值可以较接近实测值, 出现较小的误差。

关于参数 K_1 值的确定系作者从前人的公式中取得借鉴, 如 Kistiakowsky 公式^[8], 并经过作者的大量计算后所提出的半经验式。

由图1可见 $T_b = 100\text{K}$ 时, $K_1 = 0$; $T_b > 100\text{K}$ 时, $K_1 > 0$; $T_b < 100\text{K}$; $K_1 < 0$ 。令 $dK_1/dT_b = 0$, 解出 $T_b = 11.9\text{K}$ 。此时 $(d^2K_1/dT_b^2) > 0$, 故函数 $f(T_b)$ 在 $T_b = 11.9\text{K}$ 时, 有一极小值为 -8.77 ; 这样就扩大了作者公式的适用范围并提高了精确度。

作者进一步考察了不同分子结构对计算汽化热的影响, 发现对烷烃、单烯烃、醚、酮、腈、有机酸酐等物质普遍出现正误差, 而对脂肪烃基与环烃基一元醇来说, 负误差特别多。可见按结构类型来修改式(9)中的常数4.48, 将有助于计算值的准确性。因此, 作者结合大量的计算数据, 对某些有机物以不同的 K_2 值来代替式(9)中的4.48。

综上所述, 作者提出了计算汽化热的新公式为

$$r_b = K_2 \left(\frac{T_c T_b}{T_c - T_b} + K_1 \right) \log P_c \quad (10)$$

$$K_1 = 8.74RT_b^{0.15} \ln\left(\frac{T_b + 200}{300}\right)$$

式中 K_2 值分别为

对烷基苯及联苯系采用 $K_2 = 4.435$,

对烷烃、单烯烃、醚、腈、酮、有机酸及酐等采用 $K_2 = 4.358$,

对脂肪烃基及环烃基的一元醇采用 $K_2 = 4.581$,

其它则仍采用 $K_2 = 4.48$ 。

为了验算新公式的准确性, 作者曾以式(10)对具有代表性的31类157种物质的汽化热进行计算后, 与实测值相比, 平均误差为1.65%, 最大误差为12.2% (乙醚)。这157种物质以文献中误差最小的Vetere式来计算, 其平均误差为2.72%, 最大误差为19.7%。

兹举60种物质的汽化热计算值与实测值作比较列于表1, 并与 Reidel式、Chen式及 Vetere式的计算值作一对照。

三、存在的问题

作者对 Clapeyron 以来有代表性的18个汽化热计算公式进行研究, 发现普遍性的问题是对氮及乙酸、丙酸等脂肪酸的计算值误差较大。如对非极性纯物质适用性很好的 Kistiakowsky式, 对氮的误差达 +153.6%^[9]。对乙酸、丙酸的计算值误差见表2。

关于乙酸、丙酸汽化热的计算值偏差之大, 有人认为可以假定乙酸的分子量大于60, 如文献[12]就假定其为100, 而算得 $r_b = 9.526\text{cal/g-mol}$, 但缺乏实践证明。也有人认为由于乙酸分子存在着有链状分子特点的缔合, 是否可用缔合现象来解释^[12], 亦有待于研究。

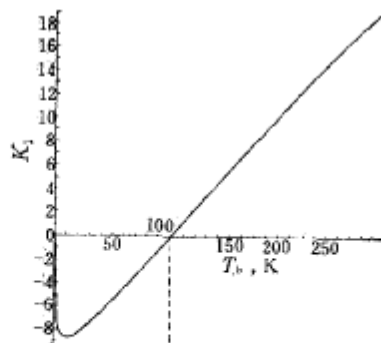


图1 $K_1 = f(T_b) \sim T_b$ 关系图

表 2 乙酸、丙酸液体汽化热计算值的误差

名 称	r_b 实测值, cal/g·mol	作者式误差, %	Riedel式误差, %	Chen式误差, %	Vetere式误差, %
乙 酸	5.66 ^[12]	+58.6	+67.6	+65.5	+65.5
丙 酸	7.71 ^[11]	+27.9	+36.6	+33.4	+34.1

四、结 论

本文以解Clapeyron方程为基础, 将上限延伸到临界温度与压力, 再引进参数 K_1 、 K_2 值, 提出了计算液体汽化热的新公式

$$r_b = K_2 \left(\frac{T_c T_b}{T_c - T_b} + K_1 \right) \log P_c$$

式中

$$K_1 = f(T_b) = 17.35 T_b^{0.15} \ln \left(\frac{T_b + 200}{300} \right)$$

K_2 : 对烷烃、单烯烃、醚、腈、酮、有机酸及酐=4.358,

对烷基苯及联苯系=4.435,

对脂肪烃基及环烷基的一元醇=4.581,

除上述外的有机物及无机物=4.48。

本式曾以157种纯物质验算过, 其平均误差仅1.65%, 最大误差为12.2%。

符 号 说 明

P ——饱和蒸汽压, atm

R ——气体常数cal/g·mol·K

r ——液体汽化热, cal/g·mol

T ——饱和蒸汽温度, K

V ——克分子体积, cm³/g·mol

下角标:

b ——正常沸点

c ——临界点

r ——对比状态

g ——气相

l ——液相

参 考 文 献

- [1] Arnold, T. H., et al, *Chem. Eng.* 58, (4), 139(1951).
- [2] Klein, V. A., *Chem. Eng. Progress*, 45, 675(1949).
- [3] Fishtine, S. H., *J. E. C.*, 55, (4), (5), (6), (1963).
- [4] Reid, R. C., "The Properties of Gases and Liquids"3rd ed. (1977).
- [5] Сладков, И. Б., «Методы Приближенного Расчета физическим Свойств Ковалентных Неорганических Соединений» (1978).
- [6] Smith, J. M., et al, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics"3rd ed. (1975).
- [7] Vetere, A., "New Generalized Correlations for Enthalpy of Vaporization of Pure Compounds" Laboratori Ricerche Chimica Industriale, SNAM PROGETTI, San Donato Milan, (1973).
- [8] Kistiakowsky, W. Z., *Physik Chem.*, 107, 65(1923).
- [9] Meissner, H. P., *J. E. C.*, 33, 1440(1941).
- [10] Perry, C. K., "Chemical Engineer's Handbook"5th ed. (1973).
- [11] Reid, R. C., et al, "The Properties of Gases and Liquids"2nd ed, (1966).
- [12] Каблуков, И. А. и др., "Физическая и Коллоидная Химия", (1949).

A Method for Calculating the Heat of Vaporization at Normal Boiling Point

Zhang Kewu

(Abstract)

A new equation for calculating the heat of vaporization was derived as follows:

$$r_b = K_2 \left(\frac{T_c T_b}{T_c - T_b} + K_1 \right) \log P_c$$

$$K_1 = f(T_b) = 8.74R T_b^{0.15} \ln \left(\frac{T_b + 200}{300} \right)$$

For alkanes, monoolefines, ethers (nonring), nitrils, ketones (ring and nonring), organic acids and organic anhydrides,

$$K_2 = 4.358$$

For alkylbenzenes and polyphenyls(biphenyls, terphenyls)

$$K_2 = 4.435$$

For cyclitols, alcohols(except diols, aromatic alcohols),

$$K_2 = 4.581$$

For all other compounds and gases,

$$K_2 = 4.480$$

Where

T_b —normal boiling point, K

T_c —critical temperature, K

P_c —critical pressure, atm.

This equation applies to nonpolar and polar liquids at their normal boiling points and gives average and maximum errors of 1.65% and 12.2% respectively for 157 compounds.